



TITLE:

連鎖反應

AUTHOR(S):

城野, 和三郎

CITATION:

城野, 和三郎. 連鎖反應. 物理化學の進歩 1934, 7(2): 63-81

ISSUE DATE:

1934-02-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45971>

RIGHT:

連 鎖 反 應

城 野 和 三 郎

化学反応の多くの場合に反応の連鎖を伴ふといふことは最近一般に信ぜられてゐる事であつて、多くの光化学反応或は爆発反応の顯著なる場合を除いても斯様な反応の様式は極めて普通に起つてゐるものと考へられる。

化学反応（茲では氣體の場合のみを取扱ふ）を分類すれば一分子反応、二分子反応及び三分子反応に分つことが出来る。而して三分子反応は極めて稀な反応であつて、これ以上高次の反応は實際上考へられない。それ故に次數の高い反応は段階的に起るものとしなければならない。又化学反応の速度(w)は反応分子の衝突數と反応に特有なる活性化熱とによつて次の様な形で表はすことが出来る。

$$w = Z e^{-E/RT} \dots \dots \dots (1)$$

$H_2 + J_2 = 2HJ$ の如き反応はこの種の反応である。所が $H_2 + Br_2 = 2HBr$ になると反応速度式は非常に複雑である。更に $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ になると反応速度式が複雑なばかりでなく、反応速度も非常に大きくなつてくる。斯様に反応速度式の複雑なもの或は反応速度の異常に早いものは簡単な反応様式で説明することが出来ない。化学反応には少數の例外を除き一般に反応分子の活性化を必要とするのであつて、(1) 式はこのエネルギーを簡単にマックスウエルのエネルギー分配法則に従つて分子が持つてゐる所のエネルギーに求めたのである。併し乍ら若し或る化学反応が發熱反応であるならば反応の結果出来た生成物分子は活性化熱と反應熱との和に相當するエネルギーを有し、これが反応の直後には反應系全體に分配されず、反應生成物なる分子のみに持たれてゐる。従つてこのエネルギーを多

く有する分子が新たに活性化の源となり得る筈である。斯様にして反應の生成物に依つて新しい反應が誘起されるのが所謂化學反應の連鎖機構であつて、この考へは二つの異なる方面から導かれた。一つは光化學反應の方面からであつて Bodenstein が鹽素水素の光化學反應に於て實際反應する分子の数はアインシュタインの光化學當量説から豫期されるよりも遙かに大きい事を見出し、これは光を吸収して起る第一次反應の結果出来た生成物が光に無關係なる多くの反應を引き起す爲であるとして説明した。今日では斯様な考へは殆ど疑問の餘地が無いとせられてゐるが、當時光化學當量説の未だ充分信ぜられてゐなかつた時代に於ては甚だ大膽な假定であつた。一方又二次的活性化の考へは一分子反應の方面から Christiansen 及び Kramers に依つて提唱されたものである。即ち例へば五酸化窒素の如き一分子分解をなすものの反應速度は非常に大きく、それに必要な活性化速度は到底古典的説明によつては與へられない。これらの反應には反應生成物による二次的活性化が行はなければならないと考へたのである。

多くの化學反應を詳細に検討するならば、反應の連鎖が極めて普通に起つてゐることがわかつてくる。一般的に考へるならば連鎖反應を含む反應速度は(1)式の如く $Ae^{-E/RT}$ なる形ではなく、次の様に表はすことが出来る。

$$w' = Ae^{-E/RT} + w'\alpha$$

又は
$$w' = \frac{Ae^{-E/RT}}{1-\alpha} \dots\dots\dots (2)$$

こゝに α は一つの反應が次の反應を誘起するプロバビリティーであつて、 α が小さい時にのみ反應速度は(1)式の如き形をとる。反應の連鎖が起る場合反應生成物の分子が必ずしも次の一個の分子を活性化するとは限らず、或る場合には二個以上の活性分子を作る。斯様な場合には連鎖が枝分れし、反應速度は益々大きくなる。

連鎖反應の一例として水素と鹽素の反應をとれば、これは Nernst によれば次の様な部分反應から成り立つてゐる。

- 1) $\text{Cl}_2 = \text{Cl} + \text{Cl} - 56000 \text{ cal}$
 2) $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H} + 0 \text{ cal}$
 3) $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl} + 45000 \text{ cal}$

(2) 及び (3) によつて反応が繰返される他に (3) の反応で游離された 45000 cal のエネルギーが存在する。これが HCl 及び Cl に同様に分配されてゐるとすれば斯かる分子が $U = (56000 - 23000) \text{ cal}$ 以上のエネルギーを持つた Cl_2 と衝突すれば Cl_2 を解離して新しい連鎖を作る。このプロバビリティー δ は $e^{-U/RT}$ に比例する。

$$\delta = \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{H}_2] + [\text{Cl}_2]} e^{-U/RT}$$

斯くして二次的活性化によつて Cl 原子が出来易くなる爲反應速度は非常に影響を受ける。若し二次的活性化を考へないならば反應速度は (2) 式の様になり $w' = n_0 \nu$ であるが、二次的活性化を考へる時は反應速度は次の式で表はされなければならない。

$$w = \frac{n_0 \nu}{1 - \nu \delta} \dots \dots \dots (3)$$

n_0 は (1) の反應に従つて單位時間に一次的に出来る原子の數、 ν は連鎖の続く數である。 δ の非常に小さい時、例へば温度低く $e^{-U/RT}$ が小さい場合にのみ $w = w'$ と置くことが出来るが $e^{-U/RT}$ が大きくなり $\nu \delta$ が 1 に近付けば二次的活性化は非常に重要な役割を演ずる様になる。

Nernst の連鎖を見れば連鎖は恰も無限に続く様であるが、實際はこれが氣相に於ても又容器壁に於ても切れるのであつて、斯様な連鎖破壊的作用がある爲連鎖の有限の長さ ν なるものが存在し、定常状態で進行する連鎖反應が成立するのである。

一般に連鎖反應は三つの部分に分つことが出来る。¹⁴⁾

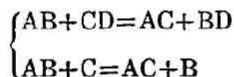
1. 起鎖反應

2. 反應連鎖

3. 連鎖破壊反應

起鎖反應は分子間の衝突に起因する普通の化學反應。光、 α 粒子の衝突その他種々の方法によつて起され、又しばしば不均一系の反應を含む。この反應は連鎖の運搬者を作るのみで連鎖の進行そのものには無關係である。連鎖運搬者には主としてエネルギー的のものと主として物質的のものとあり、これによつてエネルギー連鎖と物質連鎖とに強ひて分類すれば分れるが、この區別は勿論判然たるものではない。多くの場合起鎖反應は大なる活性化エネルギーを要し、又吸熱反應であると考へられる。

連鎖を構成する部分の反應は自然に進行する反應である故に熱力學的に見て可能でなければならない。この部分の各單一反應は多少共發熱を伴ふものと考へられ、又非常に起り易い反應でなければならない故にしばしば活性化熱の非常に小さい次の様な簡単な置換反應である。



又特にエネルギー的な連鎖の場合にはエネルギー授受に選擇性のあることを假定しなければならないのであつて、この現象は現在では實驗的にも理論的にも一般に認められてゐる所である。

連鎖破壊反應は連鎖運搬者である原子或は化學基を再結合させ又はエネルギーを多く有する分子のエネルギーを取り去る様な種類の反應である。この種の反應は氣相中に於て起る場合は三分子衝突を要する場合多く、又容器壁の作用による場合が非常に多い。

光化學反應に於ては量子生成率の大なることから反應が連鎖を含むことがわかり、又連鎖の續く長さも簡単に計算出来るが、一般には連鎖反應であることを見別けるのは容易でなく、連鎖の長さも各々の場合夫々特殊の方法によつて計算さ

れなければならない。併し乍ら連鎖反応には反応速度に対する他の不活性気体の影響容器の大きさの影響或は爆発の臨界圧等特殊の現象があり、又連鎖の運搬者を直接分光器によつて見出す方法もある。分光器による方法は反応の連鎖を直接説明する方法である故に出来得れば最も適當な方法であるが、多くの場合非常な困難が伴ふ。不活性気体の作用は連鎖運搬者の壁に達する時間を長くし、即ち壁による連鎖破壊を少なくすることによつて反応の連鎖を長くすると考へられ、従つてその存在は反応速度を大ならしめる。例へば水素酸素の反応に於て H_2O , Ar , N_2 , He 等は所謂不活性気体作用を有し、而もその影響の大きさは連鎖運搬者がこれらの気体中を擴散する速度に逆比例することが Hinshelwood によつて見出された。これによつて見てもその作用は略明かである。同様の理由から容器を大きくすれば反応速度が大きくなる。

連鎖反応はその反応の様式が複雑であつて、従つてその速度式も簡単に一次、二次或は三次反応速度式を當てはめて求むることは勿論不可能である。斯様な場合の速度式の計算には夫々の反応様式に當てはめて計算する Bodenstein の方法と、一般的に計算する Christiansen の方法とがある。

Bodenstein¹⁷⁾ の方法によれば先づ反応の様式を假定し、その各部分反応に質量作用の定律をあてはめることによつて反応速度が計算される。今次の様な反応の様式を假定する。

- 1) $\text{A}_2 = \text{A} + \text{A}$
- 2) $\text{A} + \text{B}_2 = \text{AB} + \text{B}$
- 3) $\text{B} + \text{A}_2 = \text{AB} + \text{B}$
- 4) $\text{A} + \text{X} = \text{Y}$

(1) は起連鎖反応であり、(2)(3)によつて連鎖が續き、(4)の反応は連鎖を切るものである。それ故にこの反応の速度は(2)(3)に於いて AB の出来る速度によつて表はされる。即ち

(68)

(城野和三郎) 連 鎖 反 應

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2[A][B_2] + k_3[B][A_2]$$

[A] 及び [B] は夫々中間物質の濃度であつてこれは不明である。連鎖反應に於ては最初反應速度の變化があることは豫想されるが、これは一般に極めて短時間にして定常状態に達する。この状態に於ては中間物質の濃度に變化無き故次の二つの關係式が成立する。

$$a) \quad \frac{d[A]}{dt} = 2k_1[A_2] - k_2[A][B_2] + k_3[A_2][B] - k_4[A][X] = 0$$

$$b) \quad \frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B_2] - k_3[A_2][B]$$

$$a), b) \text{ から } [A] = \frac{2k_1[A_2]}{k_4[X]}$$

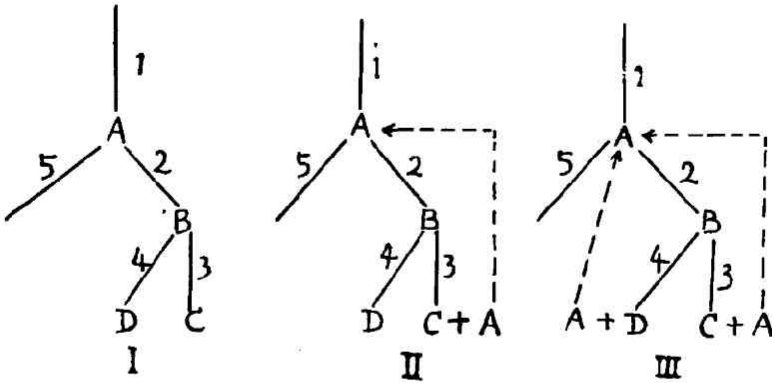
$$\text{故に } \frac{d[AB]}{dt} = 2k_2[A][B_2] = \frac{2k_1k_2[A_2][B_2]}{k_4[X]} = k[A_2][B_2]$$

ここに k は夫々の速度恒數であり、 X の濃度を一定と看做した。斯くして反應速度を最初から存在してゐた物質の濃度で表はすことが出来た。これが實驗的に求めた反應速度式と同一であればよいのであるが、部分反應が明かでない爲に反應様式を決定し得ない時は勿論この方法による計算は不可能である。又從令正しい反應速度が計算されたとしても、異なる反應様式が同一の反應速度式を與へる場合もある故種々の方法でその機構を吟味してみる必要がある。例へば中間物質の反應がエネルギー的に可能であるか、又多くの連鎖反應の研究結果を集めて同じ物質が異なる反應に於ても同様に與かつてゐるかどうか等を確かめる必要がある。又極めて稀に出てくる中間物質を含む反應の場合は出来るだけ異なる條件の下で實驗した結果を比較してその機構を考察しなければならない。斯様にしても反應様式が確實であると言われる反應は尙甚だ尠い。

Schwab⁶⁾ は Bodenstein のこの方法を一般化した一つの計算の法則を提出した。即ち $A \longrightarrow C$ なる反應に於て其の反應速度 w を中間反應の速度で表はすのである。反應様式が圖の I の様であるとすれば

—(紹介)—

第 一 圖



$$w = w_1 p_2 p_3$$

ここに w_1 は A の出来る速度, p_2, p_3 は夫々 $A \rightarrow B, B \rightarrow C$ のプロバビリティーである。 v を以て各部分反応の単位時間に起る数を表はせば

$$p_2 = \frac{v_2}{v_2 + v_3}, \quad p_3 = \frac{v_3}{v_3 + v_4}$$

これを w の式に入れると

$$w = \frac{w_1 v_2 v_3}{v_2 v_3 + v_2 v_4 + v_3 v_3 + v_3 v_4} \dots\dots\dots (4)$$

I の様式は未だ本當の意味の連鎖反應ではない。

反應の様式が II の様になると一次的に A が出来る他に反應速度 w に等しい速さで二次的に A が出来る。即ち

$$w = (w_1 + w) p_2 p_3$$

$$w = \frac{w_1 p_2 p_3}{1 - p_2 p_3}$$

$p_2 p_3$ の値を入れると

$$w = \frac{w_1 v_2 v_3}{v_2 v_3 + v_2 v_4 + v_3 v_3 + v_3 v_4} \dots\dots\dots (5)$$

更に反應様式が III の様になる場合を考へるに, D の出来る速度は

$$\frac{w v_4}{v_3} = \frac{w p_3}{p_2}$$

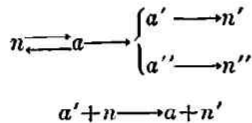
(70) (城野和三郎) 連 鎖 反 應

反應速度は

$$\begin{aligned}
 w &= \left(w_1 + w + w \frac{p_4}{p_3} \right) p_2 p_3 \\
 &= \frac{w_1 p_2 p_3}{1 - p_2 p_3 - p_2 p_4} \\
 &= \frac{w_1 v_2 v_3}{v_3 v_3 + v_3 v_4} \dots\dots\dots (6)
 \end{aligned}$$

(5), (6) 式を (4) 式と比較すれば或る反應様式が與へられた場合その反應速度は次の様な法則に従つて計算されることがわかる。即ち反應速度式をあらはす式の分子には第一次反應の速度と最後の生成物に導く所の二次的反應の速度 (v) の積を置き、分母には並行して起る反應並に再び中間生成物に導く反應を除く凡ての二次反應の二つづつの積の和をおく。反對に反應速度式から反應様式を求めるのはこの逆であるが、これは困難であり、又 Bodenstein の方法によると同様確定的結果が得られない。

Christiansen 及び Kramers⁹⁾ は Bodenstein と異つた方法によつて二次的活性化に關する一般的な理論を導いた。これは本來一分子反應を説明する爲のもので、その後この理論は多くの人々によつて論議され一分子反應の説明には不充分であることが明かにされた。併しこれは他の方面即ち連鎖反應の一般的理論として効果があつた。一分子反應の爲に導かれたもの故、今次の様な様式の分解反應を考へる。



茲に n は通常状態の分子、 a は活性状態の分子、 $'$ 及び $''$ を附したのは分解生成物分子である。 $a' + a'' \longrightarrow a$, $n' \longrightarrow a'$, 及び $n'' \longrightarrow a''$ は考へてゐない。反應が定常状態になつた場合は中間物質の濃度が變化しない故に

(城野和三郎) 連 鎖 反 應 (71)

$$\frac{da'}{dt} = -na'Z_n^{a'} + Aa = 0 \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{da}{dt} = n^2Z_n^{\xi} + \alpha na'Z_n^{a'} - Aa - naZ_n^a = 0 \dots\dots\dots(8)$$

$$\text{反應速度} = -\frac{dn}{dt} = Aa = n^2Z_n^{\xi} + na'Z_n^{a'} - naZ_n^a \dots\dots\dots(9)$$

$$k = \frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = A \cdot \frac{nZ_n^{\xi}}{nZ_n^a + A(1-\alpha)} \dots\dots\dots(9')$$

Z は分子の衝突数、 A は活性分子 a の分解するプロバビリティー、 ξ は通常分子の衝突によつてその一つが活性化されるプロバビリティーを表はす。 α は反應生成物が新しく反應分子を活性化する確率であつて、 $\alpha=1$ ならば一分子反應の速度式になる。これが Christiansen の導いた最初の式である。この場合 a' 分子が反應分子と衝突してこれを活性化し、自らエネルギーを失ふとしたのであるが、Hinshelwood⁵⁾ は更にこれを一般化して a' は他の氣體分子及び容器壁ともエネルギー受授を行ふとして計算を行つた。斯様に假定すれば $\frac{da'}{dt}$ の式に上述の二つの函数 $f_c a'$ 及び $f_s a'$ が入つて來て

$$\frac{da'}{dt} = A \cdot a - na'Z_n^{a'} - f_c a' - f_s a' = 0 \dots\dots\dots(7')$$

(7')式と(8)とから

$$-\frac{dn}{dt} = A \cdot a = \frac{An^2Z_n^{\xi}}{nZ_n^a + A\left(1 - \frac{\alpha nZ_n^{a'}}{nZ_n^a + f_s + f_c}\right)} \dots\dots\dots(9'')$$

更に一般的な場合として二つの異なる分子間の反應の際にも反應速度式は同様に導かれる。簡單の爲に反應生成物のエネルギーに依つて反應分子の一つの種類のみ活性化を受けるものと假定し、この種の分子の活性を有するものを a とすれば、反應が定常状態になつた場合の條件は次の様である。

$$\frac{da'}{dt} = f_1(c) - f_1(c)a' + \alpha f_2(c)a - f_s a' - f_c a' = 0 \dots\dots\dots(10)$$

$$\frac{da}{dt} = f_1(c)a' - f_2(c)a = 0 \dots\dots\dots(11)$$

(72)

(城野和三郎) 連 鎖 反 應

- $f_c(c)$通常状態の分子が直ちに反応する数
 $f_1(c)a'$反応分子との衝突によつて生成物の a' 分子が脱活性を受け
 る数
 $\alpha f_2(c)a$ 反応分子の活性状態のものが α なるプロバビリティーを以て化
 學變化を行ひ a' となる数
 $f_s a'$ 容器表面に於て a' 分子の活性を失ふ数
 $f_c a'$ 氣相に於て他の分子との衝突により a' 分子の活性を失ふ数

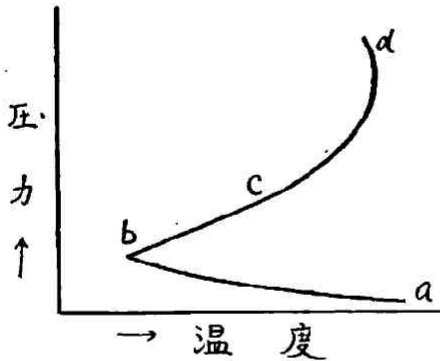
$$\begin{aligned}
 \text{反應速度} = f_2(c)a &= \frac{f_1(c)f_1(c)}{f_s + f_c + (1-\alpha)f_1(c)} \\
 &= \frac{F(c)}{f_s + f_c + (1-\alpha)A} \dots\dots\dots (12)
 \end{aligned}$$

(12)式は個々の反應に關する特殊の條件を全然含まない一般式である。この式を見るに $\alpha < 1$ の時は一般に反應速度は非常に小さく、 f_s 及び f_c の小さい時のみ相當の速さで反應が進行する。併し乍ら $\alpha > 1$ になれば f_s 及び f_c が可成り大であつても反應速度は大きく、 $-A(1-\alpha) = f_s + f_c$ まで α が大きくなれば反應の速度は明かに無限大となり、反應は最早定常状態に達することは不可能であり且等温的に進行しない。

或る反應の爆發部分と非爆發部分とは全然別種の反應の如く見え、又斯く考へた人もあつたが、これは兩者の反應速度が非常に異り且その移り變りが非常に急激である爲外見上斯く見えるのみで、恐らく本質的には兩者同一のものと考へるのが妥當であらう。これは上述の定常状態を有せざる連鎖の存在することによつて容易に了解される所であり、爆發範圍を畫する壓力及び温度に鮮明なる限界のあることも上の式からよく説明することが出来る。

一般に爆發性反應は如何なる場合にも恐らく連鎖を伴ふ反應であつて、爆發は特殊の刺激を與へざる限り或る温度及び壓力の範圍内に於てのみ認められる現象である。即ち温度の上昇に依る爆發は一定の温度に於ては第二圖の如く爆發の起

第二圖



り得る壓力に明かな上限及び下限を有する。下限壓は反應容器の大きさによつて大なる影響をうけるに反し温度にはあまり關係しない。一方上限壓は長い間容器壁の作用を受けないものと考へられてゐたが Alyea 及び Haber によつてこれに對しても亦容器壁が重要な役割を演ずることが認められた。

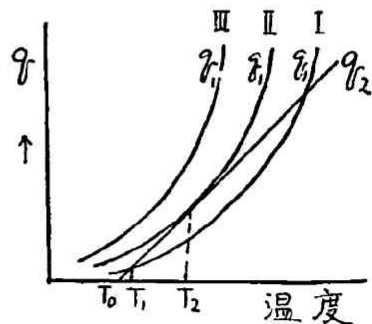
又他の氣體の存在は上限壓の位置を著しく變じ温度の變化による影響も亦大きい。

今 Semenoff ¹¹⁾ に従つて爆發を熱爆發と連鎖爆發とに區別すれば、前者は古典的な Arrhenius の理論から説明される場合であり、後者は二次的活性化の理論に依らなければ説明出来ない現象である。勿論多くの爆發には自然作用と連鎖とが相伴つて起り、殊に熱爆發の場合に反應連鎖を作はないことは殆どは、従つてこの區別は判然たるものではない。

熱爆發は單位時間に反應によつて發生する熱量 q_1 が壁から失はれる熱量 q_2 よりも大きい時に起る。 q_1 と q_2 とを圖示すれば第三圖の如き形をとる。I の場合は發生する熱量が冷却によつて失はれる熱量よりも小さく、反應は等溫的に起り只 T_1 以下の温度に於て反應を始めた反應系が T_1 まで熱せられるのみである。

III の場合は q_1 が常に q_2 よりも大きく、如何なる温度に於ても反應が爆發的に

第三圖



(74)

(城野和三郎) 連 鎖 反 應

なる。II は温度 T_2 に於て q_1 と q_2 とが等しく、それ以外の温度に於ては q_1 は常に q_2 よりも大きい。従つて II の場合は爆発の臨界点を表はす。此の場合には明かに次の様な関係が存在する。

$$\left. \begin{aligned} q_1(T_2) &= q_2(T_2) \\ \left(\frac{dq_1}{dT} \right)_{T_2} &= \left(\frac{dq_2}{dT} \right)_{T_2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(13)$$

而して

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= B a b e^{-E/RT} \\ q_2 &= k(T - T_0) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(14)$$

(B は反應熱, 衝突數, 容器の容積等を含む恒數, a, b は夫々反應する分子の單位容積中の數, T_0 は壁の温度である)

(13)(14)の兩式から

$$\left. \begin{aligned} B a b e^{-E/RT_2} &= k(T_2 - T_0) \\ B a b e^{-E/RT_2} &= \frac{kRT_2^2}{E} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(15)$$

(15)式から

$$T_2 = \frac{E}{2R} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}} \right)$$

この T_2 の値を(15)式に代入し、且多くの近似値を入れて結局爆発の臨界點として

$$\log \frac{p}{T_0} = \frac{A}{T_0} + C$$

なる形の式を導き、これが ¹⁰⁾Sagulin 等によつて實驗とよく一致することが示されてゐる。併し乍ら爆発の臨界壓と温度との關係を衣はす式は $\log p = \frac{A}{T} + C$ なる形をも採り得るので、 $\log p$ 型と $\log \frac{p}{T}$ 型の何れが正しいか充分吟味してみなければならぬ。^{12, 13)}

(15)の二つの關係式から

—(紹介)—

$$T_2 - T_0 = \frac{RT_0^2}{E}$$

$$T_2 = \frac{E}{2R} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}} \right) \dots\dots\dots (16)$$

±の符號を有するが+の方をとれば T_2 は實際に有り得ない高温となる故一符號のみをとり(15)の第二の式に代入すれば

$$Babe^{-\frac{1}{1-\sqrt{1-\frac{4RT_0}{E}}}} = \frac{kE}{4R} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}} \right)^2 \dots\dots\dots (17)$$

分子の總數を n , a 種類の分子の割合を τ , 密度を δ とし, n_0 及 δ_0 をもつて夫々 0°C , 760mmHg の時の分子數及び密度とすれば

$$a = \tau n \quad b = (1 - \tau)n \quad n = n_0 \frac{\delta}{\delta_0}$$

$$\delta_0 = \frac{760}{R \times 273} \quad \delta = \frac{p}{RT_0}$$

これを(17)式に代入して對數をとれば

$$\ln \frac{p}{T_0} = \frac{1}{\left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}} \right)} + \ln E^{\frac{1}{2}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}} \right) + K \dots\dots\dots (18)$$

(18)式は近似値を含まない式である。Semenoff の第一の近似法は

$$\left(1 - \frac{4RT_0}{E} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{2RT_0}{E} - \frac{2R^2 T_0^2}{E^2} + \dots\dots\dots$$

の第三項以下を無視したことである。この近似値の正しくないことはこれを(16)式に入れると $T_2 = T_0$ となることからわかる。今假にこれを許容して(18)式に代入すれば

$$\ln \frac{p}{T_0} = -\frac{E}{2RT_0} + \ln 2RT_0^{\frac{1}{2}} + K \dots\dots\dots (19)$$

實際實驗を行ふ範圍内に於ては $\ln T_0$ の變化は小なる故に右邊に於てこれを一定と看做せば Semenoff と同様に

$$\ln \frac{p}{T_0} = \frac{A}{T_0} + B \dots\dots\dots (20)$$

を得る。併し左邊に於ても亦 $\ln T_0$ を一定とすれば明かに

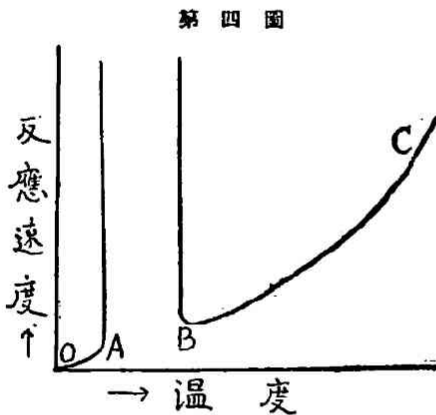
$$\ln p = \frac{A}{T_0} + B \dots\dots\dots (20')$$

(76)

(城野和三郎) 連鎖反應

(20')は左右兩邊に同様の近似値を含み一見(20)よりも正しい様に思はれるが、實際は $\ln T$ を右邊に於てのみ一定としたことは偶々 $\left(1 - \frac{4RT_c}{E}\right)^{\frac{1}{2}}$ の高次のものを無視したると略釣り合ひ、爲に $\ln \frac{p}{T_c}$ 型の方が實驗とよりよき一致を示すのである。

連鎖に依る爆発は Christiansen の連鎖反應の速度式に於て或る場合に連鎖が



定常状態をとり得なくなることから斯様な現象の存在し得ることは豫想されるが、今少しく具体的にこれを説明する。この場合の壓力と反應速度との關係は第四圖に示す様であつて、A, B 二點に於て爆発の臨界點のあることは反應速度が益々大きくなることにより遂に爆発を引起す所謂熱爆発と區別さるべき點である。

今水素と鹽素の反應の Nernst 連鎖の例をとれば、連鎖の枝分れする確率 δ は最初述べた如く $e^{-U/RT}$ に比例し、又鹽素の分壓に比例する。即ち

$$\delta = \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{H}_2] + [\text{Cl}_2]} e^{-U/RT} \dots\dots\dots (21)$$

反應速度 w は

$$w = \frac{n_s \nu}{1 - \nu \delta} = \frac{n_s \nu}{1 - \nu \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{H}_2] + [\text{Cl}_2]} e^{-U/RT}} \dots\dots\dots (22)$$

$\nu \delta = 1$ ならば $w = \infty$ となる。即ち爆発の條件は

$$\nu \delta = \nu \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{H}_2] + [\text{Cl}_2]} e^{-U/RT} = 1 \dots\dots\dots (23)$$

連鎖が氣相に於て破れ、これが鹽素或は水素の原子が酸素の爲にとられることに

起因するとせば

$$\nu = \frac{1}{\kappa_1 \frac{[O_2]}{[H_2]} + \kappa_2 \frac{[O_2]}{[Cl_2]}} = \frac{[H_2][Cl_2]}{[O_2](\kappa_2[H_2] + \kappa_1[Cl_2])} \dots (24)$$

若し Cl 或は H 原子が容器壁に衝突することに依つて連鎖が切れるとすれば、Einstein-Smolkowski の式から x なる距離を動く間に一つの粒子の受ける衝突の回数 n は

$$n = \frac{3\pi x^2}{4\lambda^2}$$

Cl 及び H 原子はその出来た場所から壁 (距離 x) へ行くまでに n 回衝突する。その種類は 1) $H + H_2$, 2) $H + Cl_2$, 3) $Cl + H_2$, 4) $Cl + Cl_2$ の四種類であつて、この中 2) 及び 3) の型の衝突が反応にあづかる。 n_1 を 1) 及び 2) 型の衝突数、 n_2 を 3) 及び 4) 型の衝突数、 ν_1 を 2) 型 ν_2 を 3) 型の衝突の回数とし、且この衝突にあづかる凡ての分子の直径を等しと假定すれば

$$\nu_1 = \nu_2, \quad n_1 + n_2 = n,$$

$$\nu_1 = \frac{[Cl_2]}{[H_2] + [Cl_2]} n_1, \quad \nu_2 = \frac{[H_2]}{[H_2] + [Cl_2]} n_2$$

以上四つの関係式から

$$\begin{aligned} \nu_1 = \nu_2 &= \frac{[H_2][Cl_2]}{([H_2] + [Cl_2])^2} n = \frac{3\pi x^2}{4\lambda^2} [H_2][Cl_2] \\ \nu &= 2\nu_1 = \frac{6\pi x^2}{4\lambda^2} [H_2][Cl_2] \dots (25) \end{aligned}$$

反応系の全圧を p とすれば $[Cl_2] = rp$, $[H_2] = (1-r)p$ とおくことが出来る。これを (24), (25) に代入すれば一定の組成を有する反応系に於ては何れも $\nu = \text{const.} \times p$ となる故、(23) の爆発の條件は

$$\text{const.} \times p e^{-U/RT} = 1$$

即ち $\ln p = \frac{U}{RT} + C \dots (23')$

Semenoff は最初 $\ln p = -\frac{A}{T} + B$ なる形の式は熱爆発の場合に特有のものと考へ

(78)

(城野和三郎) 連 鎖 反 應

たが、これが一般に連鎖爆発に當てはまることはこの例から明かである。燐の燃焼の如き場合にも連鎖が壁に於て破れるとして反應の種々の現象をよく説明することが出来る。

連鎖反應の一般式を見るに上述の如く或る條件の下に於て反應が爆発的になるとされてゐるが、反應の時間的變化を考へるならばこれは必ずしも正しいとは言へないのであつて、若し反應の時間的變化を考慮に入れるならば $\alpha < 1$ であつても爆発が必ずしも不可能でないことは熱爆発から明かである。又 $\alpha > 1$ の時は理論的には爆発が起り得るに拘らず第一次活性化を受ける分子の数が非常に小さい爲、爆発が起るまでに非常に長時間を要し、實際上爆発が起らないと見なければならぬ事がある。又爆発に至る迄に無限大の時間を要しないまでも非常に長い誘導期間を有する反應もある。例へば多くの炭化水素、硫黄の燃焼、或は ClO_2 の分解等の場合に見られる現象である。⁴⁾

n_0 … 第一次活性化によつて生成される活性分子の數、

τ … 中間生成物の平均生命

α … 中間生成物から最後の生成物を生ずる反應によつて二次的に出来る活性中心の數

w_t … t 時間に於ける反應の速度とすれば

$$w_{t+\tau} = n_0 + \alpha w_t \dots\dots\dots (26)$$

或は
$$\tau \frac{dw}{dt} = n_0 + (\alpha - 1)w \dots\dots\dots (26')$$

n_0 及び τ が反應中一定として積分すれば

$\alpha > 1$ に對しては

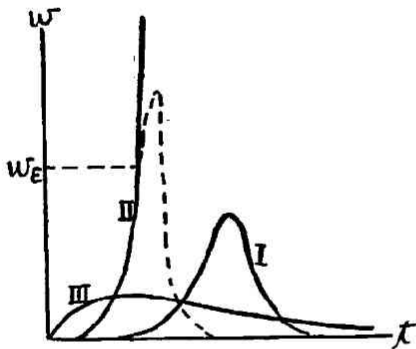
$$w = \frac{n_0}{\alpha - 1} \left(e^{\frac{(\alpha - 1)t}{\tau}} - 1 \right) \cong \frac{n_0}{\alpha - 1} e^{\frac{(\alpha - 1)t}{\tau}} \dots\dots\dots (27)$$

$\alpha < 1$ に對しては

$$w = \frac{n_0}{1 - \alpha} \left(1 - e^{-\frac{(1 - \alpha)t}{\tau}} \right) \dots\dots\dots (27')$$

$\alpha > 1$ ならば反応速度は時間と共に益々大となり、殊に發熱反應に於てはこれに反應熱の蓄積を伴つて益々反應の速度を大ならしめ、遂に爆發に達する筈である。併し乍ら $\frac{\alpha-1}{\tau}$ は時間的に決して一定に止らず、實際には反應の進行と共に

第五圖



小さくなる。それ故に第五圖の I に示す様に最初 $\alpha > 1$ であつても爆發に必要な反應速度 w_c に達せず $\alpha = 1$ を通過して遂に $\alpha < 1$ と變化する場合もある。Semenoff は斯様な場合を *entrained Explosion* と稱してゐる。若し II の如く $\alpha > 1$ であつて、同時に $w_{\max} > w_c$ なる條件が充たされるならば、斯様な場合にのみ本當の爆發が起り得

るのである。 $\alpha < 1$ の場合は反應速度の時間的變化は一般に III の如き形をとり、 n_0 が非常に大きい時にのみ爆發が可能である。

次に少量の他の物質の存在が反應速度に非常に大なる影響を與へることがある。その中で負觸媒の場合を Taylor は少量に存在する物質の分子が反應分子と共に反應しない分子を作るとして説明した、斯様に考へ得られる場合は勿論あるとしても然らざる場合も亦決して勘くれないと思はれる。二分子反應の速度 w が

$$w = Ae^{-E/RT}$$

で表はされるとすれば A も E も共に他の少量の物質を加へた爲に大なる變化を受けると考へられない。そこで連鎖機構を考へるならばこの問題は簡単に且つ合理的に解くことが出来る。連鎖反應に於ては

$$w = n_0 \nu = \frac{n_0}{1 - \alpha}$$

連鎖の運搬者は何等かの形の活性状態体で、これは次の反應分子を活性化するか、

(80) (城野和三郎) 連鎖反応

然らずんば脱活性を受ける。脱活性はそれ自身、或は他の物質との或る反応に依つて起る。 k を恒数、 C を濃度とし、 r, i, s を以て夫々主反応、他物質による妨害反応及びそれ自身の脱活性に関するものを示すとすれば

$$\alpha = \frac{k_r C_r}{k_r C_r + k_i C_i + k_s}$$

$$w = n_s \nu = \frac{n_s (k_r C_r + k_i C_i + k_s)}{k_i C_i + k_s}$$

連鎖が非常に長い時は

$$w = \frac{n_s k_r C_r}{k_i C_i + k_s} \dots\dots\dots (28)$$

(28) 式を見れば他物質の濃度 C_i が反應速度を如何に大きく變化させるか^{7,8)} わかる。⁸⁾ Bäckström は極めて巧妙なる實驗に依つてこの考への正しいことを證明した。

負觸媒の實際上の應用としてアンチノツクの問題がある。内燃機關の効率は壓縮を大きくすることによつて大きくなるのであるが、あまり強く壓縮すれば壓縮中に發火して所謂ノツキングを起す。ベンゼン、トルエン、キシレン等を燃料中に加へればノツキングを防ぐに非常に効果があるが、これらの芳香族化合物は現在内燃機關の需要をみたすに足りない。所が多くの燃料の燃焼は連鎖反應であつて、極めて少量の妨害物質を加へることに依り、非常に爆發を起し難くなる。金屬蒸氣、金屬の有機化合物等は斯様な作用を有し、アンチノツクとして用ひて甚だ好都合である。それ故に今後これらの作用の徹底的研究が實際方面に於て重要になつてくる問題である。

文 献

- 1) M. Bodenstein, Chem. Rev. 7, 215 (1930).
- 2) N. Semenoff, Chem. Rev. 6, 347 (1929).
- 3) N. Semenoff, Zeitschr. f. phys. Chem., (B) 2, 161 (1929).

(城野和三郎) 連 鎖 反 應 (81)

- 4) N. Semenoff, *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* **11**, 464 (1931).
- 5) Hinshelwood, "Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems"
- 6) Schwab, *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* **8**, 141 (1930).
- 7) Christiansen, *Trans. Faraday Soc.* **24** 596 (1928).
- 8) Christiansen, *Journ. phys. Chem.* **28**, 145 (1924).
- 9) Christiansen u. Kramers, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **104**, 451 (1923).
- 10) Sagulin, *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* **1**, 275 (1928).
- 11) Semenoff, *Zeitschr. f. Phys.* **48**, 571 (1923).
- 12) Thompson, *Journ. phys. Chem.* **35**, 3639 (1931).
- 13) H. A. Taylor, *Journ. phys. Chem.* **36**, 1051 (1932).
- 14) Klaus Clusius, *Fortschritte d. Chemie, Physik u. physikalischen Chemie*, 21 Heft 5.
- 15) Semenoff, *Zeitschr. f. Phys.* **46**, 109 (1927).
- 16) V. Bursian u. Sorokin, *Zeitschr. f. phys. Chem. (B)* **12**, 247 (1931).
- 17) M. Bodenstein, *Zeitschr. Elektrochem.* **38**, 911 (1932).
- 18) Bäckström, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1460 (1927).